N° 359

ÉTUDE

CHIMIQUE ET PHARMACEUTIQUE

DES

MOUTARDES

SYNTHÈSE

PRÉSENTÉE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

le 19 juin 1885

PAR

J. COLLOMB

Né à Voiron (Isère)

Interne des hôpitaux d'Alger (Concours 1882)
Interne des hôpitaux de Montpellier (Concours 1883)
Lauréat de l'École supérieure de pharmacie de Montpellier
(Concours des travaux chimiques 1884. Mention très honorable)

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1re classe

MONTPELLIER
IMPRIMERIE CRISTIN, SERRE ET RICOME, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5
1885

École Supérieure de Pharmacie de Montpellier.

PROFESSEURS

MM. J. E. DIACON (I. P. ✿), DIRECTEUR *Chimie générale.*

J.-E. PLANCHON ✲ ✠✠ (I. P.) *Histoire naturelle des médicaments.* / *Botanique.*

F. JEANJEAN (I. P. ✿)..... *Chimie analytique et Toxicologie.*

L. SOUBEIRAN ✠✠✠✠..... *Pharmacie.*

A. IMBERT..... *Physique.*

COURS COMPLÉMENTAIRES

MM. MASSOL, chargé du cours..... *Minéralogie.*

COURCHET, chargé du cours... *Matière médicale.*

GAY, chargé du cours..... *Pharmacie chimique.*

B.ᵉ CAUVY (I. P. ✿), professeur honoraire

AGRÉGÉS

MM. TH. MALOSSE ✠.

G. MASSOL.

L. COURCHET.

F. GAY.

Secrétaire : F.-J. BLAISE.

NOTA.— L'Ecole de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A la Mémoire de ma Mère

A MON PÈRE

A MON FRÈRE, A MA SŒUR
A MA BELLE-SŒUR

A MA GRAND'MÈRE

A mon Oncle J.-B. GONNON

A MES PARENTS

J. COLLOMB.

A Monsieur le Professeur L. SOUBEIRAN

Témoignage de reconnaissance.

J. COLLOMB.

A mes Maîtres de l'École d'Alger

A mes Maîtres de l'École de Montpellier

J. COLLOMB.

A mes Collègues d'internat d'Alger

A mes Collègues d'internat de Montpellier

A tous mes Amis

J. COLLOMB.

INTRODUCTION.

Nous avons divisé notre travail en quatre chapitres :

Dans le premier, nous décrivons les caractères botaniques des moutardes officinales.

Dans le second, nous traitons de leur composition chimique et des différents termes de la réaction qui donne naissance à l'essence de moutarde.

Les deux derniers chapitres sont consacrés : l'un à la thérapeutique et à la pharmacologie, l'autre aux falsifications nombreuses dont la moutarde et ses produits pharmaceutiques sont l'objet, ainsi qu'aux moyens de les reconnaître.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544308_0085

ÉTUDE CHIMIQUE ET PHARMACEUTIQUE

DES MOUTARDES

CHAPITRE I.

DIFFÉRENTES ESPÈCES DE MOUTARDES.

Les moutardes appartiennent à la famille des Crucifères. De Candolle, qui a en décrit un très grand nombre, les avait groupées en cinq sections. Après lui, quelques botanistes en firent un genre à part, auquel ils donnèrent le nom de *sinapis*. Ce genre ne différant d'un autre très voisin et plus important, le genre *brassica* par aucun caractère satisfaisant, M. Baillon et MM. Bentham et Trymen (1), ont réuni les moutardes à ce dernier et leur en ont donné le nom.

Nous ne décrirons que trois variétés de moutardes : la moutarde noire, la moutarde blanche et la moutarde des champs.

(1) *Medicinal plants.*

Moutarde noire *(Brassica nigra)*. — La moutarde noire, vulgò senevé, est une plante annuelle, à grande tige rameuse, atteignant souvent quatre pieds de haut. La tige et les branches principales sont raides, étendues, rondes, de couleur vert-sombre, plus ou moins hispides à la base, ordinairement glabres à la partie supérieure.

Les feuilles inférieures sont lyrées, légèrement hispides avec un grand segment terminal, les intermédiaires sont irrégulièrement pinnatiséquées; les supérieures sont aiguës, lancéolées, glabres, toutes pétiolées, d'un vert sombre, à limbe assez profondément denté (excepté chez les plus supérieures).

Les fleurs sont en grappes terminales, corymbiformes, pédicellées, petites (n'atteignant pas un quart de pouce de diamètre), dépourvues de bractées et leurs pédicelles sont plus courts que le calice. Quatre sépales étroits, oblongs à l'extrémité, de couleur vert pâle, étalés, s'étendent presque horizontalement. Quatre pétales alternent avec les sépales et sont pourvus d'un onglet étroit et d'un limbe étalé, arrondi, jaune brillant. Six étamines, hypogynes, tétradynames, les deux petites insérées plus bas que les autres, pourvues d'une petite glande située au-dessus de la base de chacune d'elles; les quatre grandes placées par paires: deux en avant, deux en arrière de l'axe avec une grosse glande à la base de chaque paire. Les anthères sont oscillantes, introrses, à déhiscence longitudinale, et le pistil est oblong, ovoïde, se rétrécissant en un style court à stigmate capité, bilobé. L'ovaire a une seule loge avec deux placentas pariétaux, l'un antérieur, l'autre postérieur. Les ovules sont multiples, campylotropes sur deux rangées.

Le fruit est une silique ayant environ trois-quarts de pouce de long, oblongue, linéaire, dressée et appliquée contre l'axe de la grappe, vaguement tétragonale, glabre, surmontée d'un

bec court, étroit, déhiscente en deux valves, avec une forte nervure en carène sur chacune d'elles. Elle contient de trois à sept graines dans chaque valve sur un seul rang et aucune dans le bec, enfoncées dans des dépressions profondes de la fausse cloison. Ces graines sont rondes-ovales, à texta noir ou plutôt d'un rouge sombre très foncé, criblé de petits trous qui lui donnent à l'œil nu un aspect alvéolé chagriné.

Leur embryon est gros ; leurs cotylédons sont condupliqués, le cotylédon extérieur étant le plus grand, celui-ci enveloppe l'intérieur, qui à son tour est plié autour de la radicule, courbée elle-même vers le haut. Il n'y a pas d'albumen.

Le tégument des graines est formé de trois couches concentriques que nous décrirons plus loin.

La moutarde noire croît à l'état sauvage dans les champs, dans les décombres, sur le bord des chemins. On la cultive en France dans l'Est et dans le Nord surtout: celle d'Alsace possède les plus grosses graines. Elle vient aussi très bien en Angleterre et en Écosse et dans tout le reste de l'Europe, excepté dans les régions extrêmes du Nord-Est. On la rencontre abondamment dans l'Asie-Mineure, dans le Nord-Ouest de l'Inde, au Sud de la Sibérie, dans le Nord de l'Afrique. Elle a été naturalisée, il y a longtemps déjà, dans les deux Amériques.

Moutarde blanche (*Brassica* ou *sinapis alba*). — Cette plante est annuelle ; elle possède une tige dressée, sillonée, haute de deux pieds ordinairement avec quelques branches ascendantes, raides, d'un vert brillant, munies de sillons dans toute leur longueur et de poils recourbés en bas. Les feuilles sont toutes pétiolées, pennatifides, à 5-9 segments : les inférieures ont un grand lobe terminal dont les divisions atteignent le rachis, les supérieures sont moins profondément découpées, rugueuses et pourvues de poils.

Les fleurs sont en grappes terminales avec quatre pétales

jaunes et autant de sépales étalés et glabres, aussi longs que le pédicelle. Elles sont deux fois plus grandes que celles du *brassica nigra*. Les pédicelles sont aussi beaucoup plus longs, les sépales d'un jaune plus pâle.

Le pistil est pourvu de poils à la base et est plus long que les étamines. Le style est plus long que le fruit et persiste au sommet de celui-ci en forme de lame rigide ou de faux un peu arquée, plate, verticale, presque lisse, recourbée en haut, contenant souvent une graine à la base.

La silique a 2 à 3 cent. de long sur 4 à 5 de large. Elle est très étalée, écartée de la tige, plus ou moins comprimée, surtout au niveau des semences. Les valves hérissées de poils rudes ne se séparent pas facilement. Elles portent trois nervures fortement saillantes, réunies entre elles par des veines anastomosées. Les semences au nombre de 4 à 6 ont de 3 à 4 millim. de diamètre. Elles sont subglobulaires, jaune-pâles, glabres. Leur texta finement alvéolé paraît lisse à l'œil nu. L'embryon et les cotylédons ne diffèrent ni dans leur forme ni dans leur position de ceux de la moutarde noire.

La moutarde blanche diffère donc de la moutarde noire par sa plus petite taille, par ses fleurs et par ses graines beaucoup plus grandes, par des siliques poilues et étalées et par le long bec en forme de faux qui les surmonte. Elle habite de préférence les terrains cultivés; c'est une plante des champs de blé dans les terrains calcaires. On la rencontre dans toute l'Europe, surtout dans la partie méridionale d'où on la croit originaire, en Algérie, en Asie-Mineure, en Chine. Elle est cultivée aux Etats-Unis et en Angleterre dans les comtés d'Essex et de Cambridge.

Moutarde sauvage *(Brassica arvensis)*. — La moutarde sauvage, vulgò ravison, sauve, est une plante annuelle, à tige

dressée, subanguleuse, à branches étalées. Les feuilles sont polymorphes, ovales, inégalement dentées; les supérieures sont sessiles. Les fleurs sont jaunes, les sépales très étalés. Le style ordinairement caduc est graduellement atténué en cône allongé plus court que le fruit. Celui-ci est étalé ou dressé, glabre ou hérissé, à peu près d'égale longueur dans tous les sens, à valves munies de trois nervures saillantes. Enfin les graines sont noires et lisses, de grosseur intermédiaire entre les graines de la moutarde blanche et celles de la moutarde noire.

La moutarde sauvage est très commune dans les lieux cultivés. Les semences donnent une huile à brûler; on les trouve souvent mêlées aux graines de la moutarde noire dont elles ont toutes les propriétés, mais à un bien plus faible degré.

CHAPITRE II.

COMPOSITION CHIMIQUE.

D'après les nombreuses analyses qui ont été faites de la moutarde noire et de la moutarde blanche, on doit leur assigner la composition moyenne suivante :

	Moutarde blanche	Moutarde noire.
Humidité	8.52	9.32
Matières grasses	25.54	25.56
Cellulose	9.01	10.52
Soufre	1.28	0.99
Azote	4 38	4.54
Myrosine	5 24	5.24
Matières albuminoïdes	26.50	28.37
Matières solubles	24.22	27.38
Myronate de potasse	1.69	0.00
Cendres totales	4.98	4.57

Comme on le voit, à l'inspection de ce tableau, les deux variétés officinales de moutarde ne diffèrent bien dans leur composition que par le myronate de potasse qui manque complètement dans la moutarde blanche. Toutefois cette différence est très importante, parce que le myronate de potasse est l'agent indispensable à la formation de l'essence. Aussi la moutarde noire qui est seule à la contenir a-t-elle des propriétés thérapeutiques remarquables qui la font préférer à la moutarde blanche, propriétés qu'elle doit toutes à l'essence volatile.

Les premières recherches qui aient été entreprises sur les moutardes sont dues à Vogel. Ce savant a eu le mérite de reconnaître le premier que l'essence ne préexiste pas dans

la graine de moutarde. Il assimilait la réaction qui lui donne naissance à celle d'où naît l'essence d'amandes amères. Toutefois, il ne donne aucune explication du phénomène.

Après lui, MM. Boutron et Robiquet, poursuivant les mêmes recherches, reconnaissent que l'essence ne se forme que sous l'influence de certaines conditions dont l'observation ne saurait être négligée sans éprouver un insuccès.

Enfin, en 1839, M. Bussy, à la suite de remarquables expériences, apporte la lumière la plus complète sur l'obscur phénomène de la formation de l'essence de moutarde. S'inspirant des travaux de Robiquet, Wöhler et Liebig, sur les amandes amères, il applique à la moutarde les procédés d'analyse qui avaient été employés pour les amandes par ces savants. Il parvient ainsi à isoler deux corps de nature et de propriétés bien différentes : l'un d'eux est un acide auquel il donne le nom d'*acide myronique* de « μυρον, essence, qui comme l'amygdaline des amandes, est cristallisable et est combiné dans la moutarde à la potasse ; l'autre est une substance albuminoïde et a une grande analogie avec l'émulsine des amandes ; il l'a nommé *myrosine*.

De même que l'émulsine en agissant sur l'amygdaline, en présence de l'eau à basse température, décompose celle-ci en essence d'amandes amères, glucose et acide cyanhydrique ; de même, la myrosine, dans les mêmes conditions, décompose le myronate de potasse en essence de moutarde, glucose et sulfate acide de potasse :

$$C^{10}H^{18}KNS^2O^{10} = C^6H^{12}O^6 + KHSO^4 + C^4H^5NS$$

Les deux réactions ont, comme on le voit, une certaine analogie ; dans les deux cas, il y a production de glucose. Cette particularité a fait considérer l'amygdaline et le myronate de potasse comme des glucosides.

En même temps qu'il découvrait et caractérisait les deux termes de la réaction qui donne l'essence de moutarde,

M. Bussy déterminait les conditions les plus favorables à leur action réciproque. La plus importante consiste dans la présence de l'eau sans l'intermédiaire de laquelle l'essence ne peut se produire. La température de cette eau doit être aussi basse que possible; en tous cas, elle ne doit pas être supérieure à 40°. Au-dessus de cette température, la myrosine est coagulée et ne peut dès lors agir sur le myronate de potasse. Tout autre véhicule que l'eau, les alcools, par exemple, les acides, les solutions alcalines, entravent la réaction, et même l'arrêtent tout à fait, quand ils sont concentrés. Enfin, une dernière condition très importante également, c'est que les graines soient pulvérisées, afin de permettre à l'eau, agent provocateur de la réaction, d'exercer mieux son influence.

Telles sont, courtement résumées, les découvertes de M. Bussy sur la moutarde noire. Les recherches qui ont été entreprises depuis sur le même sujet les ont toutes confirmées.

Nous avons dit que la moutarde blanche ne contient pas de myronate de potasse. Cependant lorsque l'on traite des graines écrasées, par l'eau à basse température, il se dégage bientôt de la masse une odeur spéciale, âcre, qui indique la présence d'un corps nouveau. C'est que la moutarde blanche, comme la moutarde noire, donne aussi une essence, dans des conditions analogues; mais cette essence n'a pas de propriétés thérapeutiques. La myrosine agit ici sur un corps particulier ne ressemblant en rien au myronate de potasse, que l'on a appelé successivement sulfocyanure de sinapine, sinapisine, sulfosinapisine et sinalbine. Sa formule chimique est la suivante : $C^{30}H^{42}Az^2S^2O^{16}$. Elle cristallise en prismes vitreux, facilement solubles dans l'eau, insolubles dans le sulfure de carbone. Le chlorure ferrique ne la colore pas en rouge, contrairement à ce qui a lieu avec l'extrait de

moutarde blanche. Le sublimé corrosif donne avec elle un précipité blanc et l'ammoniaque une coloration jaune.

La sinalbine, comme le myronate de potasse est décomposée sous l'influence de la myrosine et de l'eau réunies, en sulfate de sinapine, sulfocyanate d'acrynile et glycose (Will, 1870).

Suivant MM. Boutron et Frémy, il se formerait en même temps un peu d'acide hydrosulfocyanique. Cette circonstance rapproche cette réaction de celle des amandes amères.

$$C^{30}H^{42}Az^2S^2O^{16} = C^8H^7AzSO + C^{16}H^{23}AzSO^9 + C^6H^{12}O^6.$$

Sinalbine — Sulfocyanate d'acrynile — Sulfate de sinapine — Glucose

On extrait la sinalbine de la moutarde blanche en traitant celle-ci bien privée d'huile fixe par l'alcool chaud. On obtient par cette opération des cristaux que l'on redissout dans l'eau chaude chargée de charbon animal. On filtre, et on ajoute au liquide filtré de l'alcool concentré; la sinalbine est reprécipitée sous forme de cristaux jaunes. Les eaux-mères contiennent du thiocyanure de sinalbine.

Le sulfocyanate d'acrynile est l'essence de moutarde blanche. Il ressemble par plusieurs de ses propriétés à l'essence de moutarde, mais il en diffère en ce qu'il n'est pas volatil et ne possède pas de propriétés thérapeutiques. Sa solution alcoolique, chauffée avec un alcali, puis neutralisée par un acide, rougit par le chlorure ferrique.

Le sulfate de sinapine est insoluble dans l'éther, très soluble dans l'eau. Traité par l'eau de baryte, il abandonne la sinapine à l'état de liberté.

Sinapine ($C^{16}H^{23}AzO^5$).—La sinapine a été assimilée aux alcaloïdes. Pour la première fois, elle a été isolée par MM. Babo et Hirschbrunn. On comprime fortement les graines de mou-

tarde blanche pour en extraire l'huile fixe, et on traite successivement le résidu par de l'alcool froid et de l'alcool chaud à 85°. On réunit les extraits alcooliques dans un appareil distillatoire et l'on chauffe jusqu'à ce que les trois quarts environ de l'alcool soient passés dans le récipient. A ce moment on arrête l'opération.

Le résidu de l'alambic se sépare en deux couches dont l'inférieure est constituée par une solution alcoolique de sulfocyanure de sinapine. On les sépare par décantation. On chauffe pour concentrer la liqueur alcoolique, et bientôt, par refroidissement, il se dépose des cristaux.

Ceux-ci sont dissous dans l'eau bouillante et décolorés par le charbon animal. La solution aqueuse filtrée laisse déposer par refroidissement des aiguillettes jaunâtres, soyeuses de sulfocyanure de sinapine. Il reste, pour avoir la sinapine, à décomposer le sulfocyanure par l'acide sulfurique. Du sulfate de sinapine prend naissance, et est à son tour décomposé par la quantité d'eau de baryte nécessaire à la précipitation de la totalité de l'acide sulfurique. La sinapine reste en solution. Elle ne peut être obtenue pure et sèche à cause de la facilité avec laquelle elle se dédouble en acide sinapique et en un nouvel alcali « la sincaline.»

La solution aqueuse est jaune; elle possède une réaction alcaline, et précipite certains sels métalliques. Avec les sels de cuivre, elle donne un précipité vert; avec les sels d'argent et de mercure, un précipité marron.

Avec les acides azotique, chlorhydrique, sulfurique et sulfocyanique, elle donne des sels cristallisés.

Le sulfocyanate existe tout formé dans la graine de moutarde blanche. Il cristallise en petites aiguilles, groupées en faisceaux et fort volumineuses. Elles sont solubles à chaud dans l'eau et dans l'alcool. Lorsqu'il est bien pur, il peut être chauffé sans altération jusqu'à 130°. A cette température, il

fond et se prend en une masse vitreuse par le refroidissement. Si l'on élève trop la température, il brunit et dégage des vapeurs qui ont l'odeur de la méthylamine.

Acide sinapique ($C^{11}H^{12}O^5$). — Cet acide est un produit de dédoublement de la sinapine sous l'influence des alcalis minéraux :

$$\underset{\text{Sinapine}}{C^{16}H^{23}AzO^5} + H^2O = \underset{\text{Acide sinapique.}}{C^{11}H^{12}O^5} + \underset{\text{Sincaline}}{C^5H^{13}AzO}$$

On le prépare en faisant bouillir le sulfocyanate de sinapine pur avec la potasse caustique, et saturant par l'acide chlorhydrique. L'acide sinapique se précipite sous forme de cristaux. Il se combine avec les bases pour former des sels peu stables. à l'exception du sel qu'il forme avec la baryte. L'acide azotique le colore en rouge comme la sinapine.

Sincaline ($C^5H^{13}AzO$). —Ce corps est un alcali qui se forme en même temps que l'acide sinapique lorsqu'on traite le sulfocyanate de sinapine par l'eau de baryte; il reste dans la liqueur dont s'est précipité l'acide sinapique. On filtre, on acidule par l'acide sulfurique et on précipite l'acide sulfocyanique resté dans la liqueur à l'aide d'une solution de sulfate de fer et de sulfate de cuivre. On filtre et on évapore au bain-marie après avoir fait passer dans la liqueur un courant d'acide carbonique. Il se dépose une masse cristalline de carbonate de sincaline que l'on décompose par l'oxyde d'argent. On filtre, on évapore au bain-marie; la sincaline se dépose en une masse cristalline incolore.

La sincaline se comporte dans un grand nombre de réactions comme la potasse caustique; elle précipite la plupart des oxydes métalliques de leur solution.

Elle dissout le soufre avec formation de sulfure et d'hyposulfite.

Avec les acides chlorhydrique, azotique et carbonique, elle forme des combinaisons salines cristallisées, très déliquescentes.

Le chlorure d'or forme avec la sinealine un précipité jaune et cristallin peu soluble dans l'eau, répondant à la formule: $C^{15}H^{13}AzO.HCl.Au.Cl^3$ (Babo).

D'après MM. Clauss et Kersé, la sinealine serait analogue à la névrine. Les chloroplatinates de ces deux bases se comportent de même sous l'influence de la chaleur ; avec l'un et l'autre, on retrouve toujours l'odeur de la triméthylamine.

Myrosine. — Ce principe est commun aux deux variétés de moutarde qui font l'objet de notre étude. Elle a, nous l'avons déjà dit, une grande analogie avec l'albumine et par conséquent avec l'émulsine des amandes. Cependant elle ne peut être remplacée par aucune de ces deux substances pour produire, avec le myronate de potasse, l'essence de moutarde.

On extrait la myrosine de la moutarde blanche ordinairement. Celle-ci est traitée par l'eau froide; la liqueur obtenue est évaporée à une température inférieure à 40°, en consistance d'extrait. On délaie cet extrait dans un peu d'alcool qui coagule la myrosine et la précipite. Le précipité est séparé du liquide surnageant, puis redissout dans l'eau. On filtre la solution et on évapore de nouveau.

La myrosine ainsi obtenue n'est pas très pure, mais elle ne contient pas de sinapine. Sèche, elle a l'aspect d'une matière albuminoïde. Elle est soluble dans l'eau; sa solution aqueuse est limpide, visqueuse et mousse par l'agitation. Les alcools, la chaleur au-dessus de 60°, et les acides, même les plus faibles, la coagulent et lui enlèvent, par ce fait, ses propriétés.

Myronate de potasse. — Pour extraire le myronate de potasse de la moutarde noire, qui seule le contient, on dessèche d'abord la poudre à 100° et on la prive aussi complètement que possible de son huile fixe. La poudre ainsi préparée est introduite dans un appareil à déplacement et traitée par l'alcool à 85 p. 100. On se sert d'abord d'alcool froid, puis d'alcool à la température de 50°. Par cette opération, la myrosine est coagulée et les principes solubles dans l'alcool sont entraînés par ce véhicule.

On soumet alors la poudre exprimée à l'action de l'eau froide ou tiède. On obtient une liqueur trouble que l'on évapore en consistance d'extrait. Cet extrait est délayé dans une petite quantité d'alcool faible, la liqueur est filtrée, puis mise à évaporer. Il se forme bientôt des cristaux colorés, que l'on obtient blancs après plusieurs lavages.

Le myronate de potasse est inaltérable à l'air, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool absolu, mais d'autant plus soluble dans ce véhicule qu'il contient plus d'eau. Sa saveur est fraîche et amère. Il ne réagit en aucune façon sur la teinture de tournesol. Chauffée à 100°, il n'éprouve aucune altération. A une température plus élevée, il donne un charbon volumineux qui par incinération complète laisse un résidu de sulfate de potasse, en raison du soufre que contient l'acide myronique.

Les solutions de myronate de potasse ne précipitent ni par le nitrate d'argent ni par le nitrate de baryte.

L'acétate de plomb, le sublimé corrosif, le chlorure de calcium ne donnent pas non plus de précipité.

L'acide tartrique, le chlorure de platine donnent les réactions de la potasse.

L'acide nitrique dissout les cristaux de myronate de potasse

à froid. A chaud, il se produit une vive réaction avec dégagement de vapeurs rutilantes et la liqueur devient rouge.

Avec la levûre de bière, le myronate de potasse ne donne pas lieu à un dégagement d'acide carbonique, il n'est pas non plus décomposé avec formation d'essence volatile. Ce fait prouve que la fermentation sinapisique ne ressemble en rien aux autres fermentations.

Le myronate de potasse avec certains corps chimiques se comporte comme un agent réducteur. C'est ainsi, qu'à 100°, il donne avec le nitrate d'argent du sulfure d'argent; avec l'azotate mercureux, du mercure métallique ; et avec le protochlorure d'étain, du sulfure d'étain avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Enfin, sa propriété capitale est d'être décomposé par la myrosine en glucose, sulfate acide de potasse et essence de de moutarde.

Acide myronique.—On obtient cet acide en décomposant par l'acide tartrique le myronate de potasse, l'un et l'autre en solution aqueuse. Il se forme du bitartrate de potasse et l'acide myronique est mis en liberté. On concentre la liqueur et on reprend le résidu par l'alcool faible qui dissout l'acide et précipite la crême de tartre formée.

On peut encore obtenir plus rapidement cet acide en décomposant les myronates métalliques, autres que le myronate naturel de potasse, par l'acide sulfurique.

L'acide myronique est inodore, non volatil ; sa saveur est amère; il rougit fortement le papier de tournesol. Séparé de ses combinaisons avec les bases, il donne une dissolution incolore qui, par la concentration, se réduit en une masse consistante, comme de la mélasse, sans paraître cristalliser.

La chaleur décompose l'acide myronique en divers produits volatils. Il est soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther.

Avec la potasse, la soude, l'ammoniaque et les oxydes de plomb et d'argent, il forme des sels solubles dans l'eau, bien cristallisés, donnant tous, avec la myrosine, de l'essence de moutarde.

Essence de moutarde.— Pour obtenir l'essence de moutarde naturelle, on se sert du tourteau de moutarde noire bien privé d'huile fixe. On l'introduit dans la cucurbite d'un alambic avec une certaine quantité d'eau, et on laisse en contact vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, on lute l'appareil et on distille, tant qu'il passe avec l'eau des gouttes huileuses. L'essence qui s'est condensée dans le récipient florentin est séparée de l'eau, et celle-ci est remise dans l'appareil pour subir une seconde distillation. On obtient encore ainsi une petite quantité d'essence que l'on réunit au premier produit. On purifie par la rectification et on dessèche au moyen du chlorure de calcium. 100 grammes de graines de moutarde noire donnent 0,2 d'essence, suivant Robiquet et Boutron, 0,8 suivant Hers, 1,2 suivant Hoffmann.

L'essence de moutarde a une saveur amère et une odeur très pénétrante qui excite le larmoiement, surtout quand elle n'est pas récente. Incolore quand elle est fraîche, elle prend avec le temps et sous l'influence de la lumière, une couleur citrine; appliquée sur les téguments, elle en détermine la rubéfaction et peut en amener la vésication si le contact est prolongé.

La pesanteur spécifique de l'essence de moutarde est 1,016 à 20°. Elle est peu soluble dans l'eau, mais se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

Chauffée avec une solution de potasse caustique, elle est décomposée avec formation d'essence d'ail; il y a en même temps production d'ammoniaque, de sulfure et de carbonate de potasse (Pineus).

Avec le chlore, elle donne des cristaux soyeux doués d'une grande cohésion et volatils. Ces cristaux sont insolubles dans l'eau et dans l'éther, solubles dans l'alcool.

Lorsqu'on fait digérer une partie d'essence de moutarde avec deux parties d'hydrate de plomb récemment précipité, et trois parties d'eau, à une douce chaleur, il se forme un nouveau corps auquel on a donné les noms de sinapoline et diallylurée :

$$\left.\begin{matrix}(CO)'' \\ (C^3H^5)^2 \\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2$$

La sinapoline est en feuilles cristallines grasses au toucher, incolores, brillantes, volatiles avec décomposition partielle. Leur point de fusion est 90° (Simon). 100° (Will).

On obtient encore la sinapoline en chauffant le cyanate d'allyle avec l'eau :

$$2(C^4H^5AzO) + H^2O = CO^2 + C^7H^{12}Az^2O$$

Thiosinamine. — Lorsqu'on fait agir sur l'essence de moutarde l'ammoniaque gazeuse ou en dissolution, on obtient un nouveau corps qui se présente en masse cristalline. MM. Pelouze et Dumas lui ont donné le nom de *thiosinamine.*

La thiosinamine est formée par l'union d'une molécule d'ammoniaque avec une molécule d'essence de moutarde, comme l'indique l'équation :

$$C^4H^5AzS + AzH^3 = C^4H^8Az^2S.$$

Sa formule décomposée permet de reconnaître sa véritable nature; on doit la considérer comme une allyl-sulfocarbamide :

$$\left.\begin{matrix}(CS)'' \\ C^3H^5 \\ H^3\end{matrix}\right\} Az^2$$

Elle cristallise de sa solution aqueuse en prismes rhomboïdaux obliques. Ces cristaux sont d'un blanc brillant; leur saveur est amère; ils sont inodores. Ils fondent à 70° et sont plus solubles dans l'eau bouillante que dans l'eau froide; ils sont très solubles dans l'alcool et dans l'éther.

La chaleur la décompose avec dégagement de vapeurs blanches, alcalines, âcres, renfermant une matière huileuse et de l'acide sulfocyanhydrique.

Le chlore et le brome déterminent dans ses solutions aqueuses un précipité blanc qu'un excès fait disparaître et reparaître alternativement.

L'iode se dissout en petite quantité dans une dissolution concentrée de thiosinamine en la jaunissant et en produisant une huile de couleur rouge-brun.

L'acide azotique l'oxyde partiellement avec formation d'acide sulfurique produit aux dépens du soufre qu'elle contient.

Le nitrate d'argent et le chlorure mercurique donnent dans ses solutions des précipités blancs caillebottés, d'autant moins solubles que les sels métalliques sont plus en excès.

La potasse fondue noircit la thiosinamine à froid. A une température élevée, il y a explosion avec formation de sulfure et de sulfocyanate de potasse.

Le bichlorure de platine donne avec elle un précipité caillebotté de couleur jaune orangé, insoluble dans l'eau froide et dans un excès de thiosinamine.

Le réactif de Meyer (HgI^2+KI) donne avec la thiosinamine un précipité blanc sale qui se rassemble, au bout de quelques heures, en gouttes huileuses.

Le réactif de Nessler donne avec elle un précipité jaune insoluble.

L'essence de moutarde forme encore avec les méthyl-pro-

pyl-amyl-amines, des composés liquides de consistance sirupeuse et de couleur brune. On peut les considérer comme des thiosinamines dans lesquelles un atome d'hydrogène est remplacé par les radicaux méthyle, amyle ou propyle. Avec le bichlorure de platine ils donnent des combinaisons cristallines (Hinterberger).

Le chlorure double de platine et d'éthylthiosinamine $2(C^6H^{12}Az^2SHCl)PtCl^4$ constitue des prismes rhombiques un peu solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Phénylthiosinamine. — On l'obtient par l'action de l'essence de moutarde sur une solution alcoolique d'aniline. Sa composition chimique est indiquée dans sa formule décomposée :

$$\left.\begin{matrix}(CS)'' \\ C^3H^5 \\ C^6H^5 \\ H^2\end{matrix}\right\} Az^2$$

Elle cristallise en tables à 4 ou 6 faces, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, solubles également sans décomposition dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique. Son point de fusion est à 95°. Elle donne à la distillation une odeur alliacée. L'hydrate de plomb la désulfure en formant une matière soluble dans l'alcool, cristallisant en aiguilles soyeuses, et une matière résineuse.

Naphthylthiosinamine $(CS)''\text{-}C^3H^5\text{-}C^{10}H^7\text{-}H^2\text{-}Az^2$. — Ce composé est obtenu en faisant agir l'essence de moutarde sur une solution alcoolique de naphthylamine. Il cristallise en aiguilles blanches, aplaties, groupées en demi-sphères, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, assez solubles dans l'alcool bouillant. Son point de fusion est

à 130°. Chauffé avec précaution, il se décompose dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique. L'acide azotique le dissout à chaud en formant une résine jaune, insoluble dans l'eau. L'hydrate de plomb la désulfure en formant une matière blanche granuleuse, ainsi qu'une substance onctueuse insoluble dans l'eau.

Essence artificielle de moutarde. — Lorsque la composition de l'essence de moutarde et les termes de la réaction qui lui donnent naissance furent connus, on essaya d'en effectuer la synthèse au moyen d'éléments étrangers au règne organique. Pareille tentative avait eu lieu déjà pour obtenir l'essence d'amandes amères et avait été couronnée de succès. Parmi les chimistes qui les premiers dirigèrent leurs recherches vers ce but, il faut citer Will, Gehrarhdt et Wertheim (1845). Ce sont les travaux de ce dernier surtout qui ont montré la voie à MM. Berthelot et de Luca, auxquels revient l'honneur d'avoir définitivement résolu le problème.

Wertheim, à la suite de mémorables expériences d'analyse et de synthèse, était arrivé à considérer l'essence de moutarde comme une combinaison d'essence d'ail et d'acide sulfocyanique :

$$C^8H^5AzS^2 = C^6H^5S + C^2AzS.$$

Poursuivant les mêmes recherches, MM. Berthelot et de Luca remarquèrent que l'essence d'ail ne diffère du propylène iodé que par le soufre qu'elle contient. Il s'agissait de remplacer dans le propylène iodé l'iode par du soufre. Ils y parvinrent en traitant un dérivé du propylène, la glycérine, par l'iodure de phosphore et obtinrent ainsi le propylène iodé. Celui-ci traité par le sulfocyanate de potasse, leur donna de l'essence de moutarde :

$$C^6H^5I + C^2AzKS^2 = C^8H^5AzS^2 + KI$$

On peut encore obtenir artificiellement l'essence de moutarde : 1° en chauffant en vase clos de l'iodure d'éthyle avec du sulfocyanate de potasse (Zinin, de Luca).

2° En faisant agir à froid l'iodure d'allyle sur le sulfocyanure d'argent (Berthelot et de Luca).

3° En traitant le bromure d'allyle par le sulfocyanate de potasse (Dusart, *Ann. chimie).*

L'essence artificielle bout à 148°. Son poids spécifique est 1,017. Elle est sans action sur la lumière polarisée. Elle se dissout sans coloration ni trouble dans trois fois son poids d'acide sulfurique concentré. Pure, elle possède les propriétés thérapeutiques de l'essence de moutarde naturelle.

On a cru pendant longtemps qu'elle était un sulfocyanate normal d'allyle. D'après de récents travaux, elle ne serait qu'un isomère de ce dernier. Il en est de même de l'essence naturelle dont elle a toutes les propriétés physiques et chimiques.

Falsifications. — Naturelle ou artificielle, l'essence de moutarde est l'objet de nombreuses falsifications. Les substances étrangères dont on l'additionne le plus souvent sont des essences inertes, de l'alcool, de l'huile de ricin, de l'essence de girofles, de l'essence de Winter-Green, du sulfure de carbone, etc.

Les principaux procédés usités pour découvrir ces diverses falsifications sont les suivants :

On évapore 2 gr. d'essence dans un vase peu profond à une température de 40° à 50°. Si l'essence est pure, elle s'évapore sans résidu en moins de deux heures ; si, au contraire, il reste un résidu au bout de ce temps, on peut être sûr de la présence d'huiles grasses ou essentielles, telles que celles de girofles, de cannelle, de mirbane, etc.

Pour déceler les alcools, on met dans l'eau quelques

gouttes d'essence. Si celle-ci est pure, elles tombent au fond et restent claires. Si l'essence contient un alcool quelconque, les gouttes surnagent et deviennent bientôt laiteuses. La distillation ferait aussi reconnaître la présence de ces corps, le produit obtenu n'ayant pas la densité de l'essence pure.

Le sulfure de carbone est l'un des corps que l'on trouve le plus souvent dans l'essence de moutarde, dans l'essence artificielle surtout. Il se trouve souvent dans cette dernière sans qu'on l'y ait ajouté dans un but de fraude ; sa présence est due à un manque de soin dans la fabrication et surtout dans la rectification. Il en est de même de l'acide cyanhydrique dont elle contient quelquefois une petite quantité pour les mêmes motifs. On reconnaît le sulfure de carbone au moyen du sulfate de cuivre ammoniacal en solution. Quelques gouttes de cette solution versées dans l'essence supposée adultérée, y font naître un précipité bleu dont la couleur ne change pas, si l'essence est pure, mais devient brun-violet, puis noire si elle est falsifiée avec le sulfure de carbone.

Flückiger (1) a proposé pour la recherche de cette falsification de chauffer l'essence suspecte à une température inférieure à 100°. Tout le sulfure de carbone passe à la distillation avec le premier cinquième du liquide. Une partie du produit distillé, mélangé avec de l'alcool et de l'ammoniaque, donne du sulfocyanure d'ammonium (2). Celui-ci est reconnu à la couleur rouge-sang bien caractéristique qu'il donne avec le perchlorure de fer. Une autre portion du liquide distillé, soumise à l'action d'un mélange d'éther, d'alcool et de potasse caustique, donne de l'éthylxantogé-

(1) *Pharmaceutical Journal*, 1880

(2) En faisant agir les mêmes corps sur l'essence pure, on obtient aussi du sulfocyanure d'ammonium, ce qui diminue beaucoup la valeur de ce procédé.

nate de potasse. Ce composé donne avec les sels de cuivre un précipité jaune caractéristique.

L'essence de moutarde pure ne change pas sensiblement d'aspect à la lumière diffuse après de longs mois, tandis que l'essence souillée par du sulfure de carbone prend une coloration brune foncée, et le fond et les parois du flacon se recouvrent d'un dépôt épais de couleur rouge-brun. Toutefois, à la lumière directe du soleil, l'essence pure prend rapidement une coloration foncée.

On a constaté plusieurs fois dans l'essence de moutarde la présence de l'essence de pétrole. Cette dernière est facilement mise en évidence par le perchlorure de fer qui donne avec elle une couleur bleue.

Huile fixe. — Les deux variétés de moutarde, noire et blanche, contiennent une notable quantité d'huile fixe qui équivaut au quart de leur poids. Cette huile, longtemps sans usage thérapeutique, a pris, depuis quelques années, une certaine importance par suite de son emploi dans la préparation de certains médicaments. Elle est de couleur jaune; à — 15° seulement, elle se congèle en une masse butyreuse; chauffée fortement dans un tube, elle émet des vapeurs d'acroléine par suite de la décomposition des glycérides qu'elle contient. Henry et Garot en ont extrait une graisse solide cristallisant en paillettes nacrées, fusible à 120° et peu solidifiable. M. Darby en a isolé aussi un acide particulier auquel il a donné le nom « d'acide érucique. » Cet acide, par sa constitution devrait être placé, selon ce chimiste, à côté de l'acide oléique. On l'extrait de l'huile de moutarde de la façon suivante: on saponifie d'abord l'huile par la soude et on précipite le savon formé par l'acide chlorhydrique faible. Celui-ci met les acides gras en liberté. On transforme le mélange de ces acides en savon de plomb et on traite ce

dernier par l'éther dans un appareil à déplacement. Le véhicule entraîne et dissout tous les composés plombiques formés, excepté l'érucate de plomb qui reste dans l'appareil. On traite ce dernier par l'acide chlorhydrique qui le décompose, en laissant l'acide érucique en liberté sous forme d'aiguilles brillantes.

L'acide érucique forme avec l'argent, le plomb, la baryte des sels parfaitement cristallisés qui ont permis de vérifier sa formule chimique : $C^{44}H^{42}O^4$.

CHAPITRE III.

THÉRAPEUTIQUE.

La moutarde blanche est exclusivement affectée aux usages internes; ses graines qui sont toujours prises entières exercent, suivant certains thérapeutes, une action stimulante sur le tube digestif. On les a conseillées comme purgatives à la dose de 40 à 50 gr. Il faut attribuer dans ce cas, leur action à l'irritation exercée par leur présence sur la muqueuse intestinale. On leur a reconnu aussi des propriétés dépuratives; elles les doivent, comme toutes les autres crucifères, au soufre qu'elles contiennent en notable proportion.

Contrairement à ce qui a lieu pour la moutarde blanche, la moutarde noire est toujours employée à l'état pulvérisé et est réservée généralement aux usages externes. Elle constitue un révulsif sûr et puissant et d'une action rapide. Appliquée avec les précautions nécessaires sur les téguments, elle détermine une irritation plus ou moins vive, selon la durée du contact; cette action peut aller jusqu'à la formation d'une phlyctène. Prise à l'intérieur, même en petite quantité, elle détermine une grande irritation des voies digestives, irritation qui peut amener des vomissements et de la diarrhée (Gubler). La moutarde du commerce employée comme condiment ne présente pas les mêmes dangers. Elle a, en effet, perdu sous l'influence du vinaigre qu'elle contient toujours une partie de sa puissance nocive.

Tout ce qui concerne ce chapitre s'applique seulement à la moutarde noire, la moutarde blanche n'étant jamais administrée, comme nous l'avons dit, qu'en graines entières. La moutarde noire forme la base de plusieurs préparations galéniques, dont les plus usitées sont l'hydrolat de moutarde, un vin, une bière et un sirop antiscorbutiques. Mais c'est surtout dans la confection des cataplasmes rubéfiants ou sinapismes qu'elle est d'un fréquent emploi.

L'hydrolat est obtenu en délayant le tourteau de moutarde bien privé d'huile fixe dans l'eau à basse température. On laisse en contact 24 heures, puis on distille de façon à obtenir une quantité de liquide égale au double du poids de la poudre employée. Le produit distillé reçu dans un récipient florentin est séparé de l'essence non dissoute par décantation, puis passé sur un filtre mouillé. Il possède une odeur sulfurée très prononcée; appliqué sur les téguments, il occasionne une légère rubéfaction.

La bière et le vin antiscorbutiques sont préparés en faisant macérer à froid la moutarde dans chacun de ces liquides. Leur usage est assez restreint en raison de leurs faibles propriétés thérapeutiques.

Quant aux sinapismes, on les obtient en délayant la poudre de moutarde dans l'eau tiède, ou froide de préférence. Au bout de quelques minutes de contact, il s'est déjà formé assez d'essence pour qu'on puisse la reconnaître à son odeur. Toutefois, quelque simple que soit cette préparation, elle n'a de valeur thérapeutique qu'autant que l'eau employée ne dépasse pas une certaine température. Nous

avons dit ailleurs sous quelles influences prend naissance l'essence de moutarde; en présence de l'eau, le myronate de potasse est décomposé par la myrosine, et l'essence est l'un des termes le plus important de la réaction. Mais la myrosine comme toutes les autres substances albuminoïdes est coagulée à la température de 60°. Si donc l'eau est à une température trop élevée, la réaction n'a pas lieu et le sinapisme obtenu ne produit pas l'effet que l'on attendait de son application.

L'eau à haute température n'est pas le seul agent qui mette obstacle à la fermentation sinapisique. Les alcools, les acides, même les plus faibles, et les solutions alcalines produisent le même phénomène, et cela, à n'importe quelle température. Aussi doit-on soigneusement éviter, sous peine de s'exposer à de fâcheuses déceptions, de les associer aux médicaments dont la moutarde fait la base.

Il est une autre condition à l'efficacité des sinapismes ; elle a rapport à la qualité même de la moutarde qui doit toujours être pulvérisée aussi récemment que possible. Avec le temps, en effet, et au contact de l'air, l'huile fixe qu'elle contient en grande quantité, rançit, altérant ainsi la myrosine, facteur indispensable de la réaction. Pour obvier à cet inconvénient et à la difficulté d'avoir une poudre toujours fraîchement moulue, on a conseillé de débarrasser la moutarde de son huile fixe, soit par expression, soit par lixiviation au sulfure de carbone. On obtient un produit de longue conservation, et à poids égal, bien plus actif. Aussi doit-on ne pas perdre de vue que pour obtenir les mêmes effets thérapeutiques, elle doit être employée en moindre quantité.

La poudre ainsi épuisée sert à préparer des sinapismes d'un fréquent usage ; aujourd'hui on les appelle communément « Rigollot » du nom du pharmacien qui, le premier, en

France, en conçut l'idée et la soumit à la pratique médicale (1). Ils consistent en une mince couche de poudre de moutarde fixée sur une bande de papier au moyen d'une substance agglutinative. Celle-ci, formée par une dissolution de caoutchouc dans l'essence de térébenthine et le sulfure de carbone, est étendue sur le papier avec le sparadrapier. A mesure que la bande recouverte de ce vernis abandonne l'appareil, on tamise au-dessus d'elle la poudre; quand cette opération est terminée, on fait passer la bande entre deux cylindres suffisamment rapprochés, de manière à obtenir un sinapisme d'épaisseur partout uniforme. On fait enfin sécher à l'étuve, afin de chasser les dernières traces du liquide volatil. Il ne reste plus qu'à découper les bandes en morceaux d'égale dimension dont chacun ne contient pas plus de 5 à 6 gr. de poudre. Si faible que soit cette quantité de moutarde employée, ces sinapismes n'en constituent pas moins un révulsif actif et puissant, grâce à la surface d'application assez large qu'ils présentent et à la rapidité avec laquelle se forme l'essence.

M. Lebaigue, mettant à profit les découvertes de Bussy, a imaginé un genre de sinapismes très ingénieux. Ils sont constitués par deux feuilles de papier ou de mince taffetas imprégnées, l'une d'une solution de myronate de potasse, l'autre d'une solution de myrosine. Il suffit de les humecter convenablement pour que la réaction qui produit l'essence ait lieu aussitôt. Il n'est pas nécessaire que les deux solutions contiennent le myronate de potasse et la myrosine à l'état pur. Pour obtenir la première de ces substances, il suffit de projeter dans l'eau bouillante la poudre de moutarde et de filtrer; on opère de même pour la seconde, mais avec l'eau froide.

On a aussi employé comme sinapismes des mélanges en

(1) Deux ans auparavant, M. Boggia, en 1865, avait fabriqué des sinapismes à peu près analogues.

proportions variables, d'essence de moutarde et d'alcool ou de glycérine.

Nous donnons ci-après la nomenclature détaillée de quelques préparations pharmaceutiques dont la moutarde fait partie.

Farine de moutarde.

Cribler, faire sécher à l'étuve, et moudre au moyen d'un moulin à noix d'acier ou piler au mortier. Enfin, passer au tamis de toile métallique.

Pédiluve sinapisé.

Farine de moutarde.....	150 gr.
Eau tiède.....	6 lit.

La température ne doit pas dépasser 60°.

Cataplasme rubéfiant.

Farine de moutarde.....	200
Eau tiède.....	Q. S.

Délayer la farine dans l'eau pour obtenir une pâte de consistance convenable. Il faut se garder de l'emploi d'eau trop chaude, d'alcool ou de vinaigre.

Alcoolé sinapisique.

Essence de moutarde.....	1
Alcool à 56°.....	20

Faire dissoudre. Un linge imbibé de cet alcoolé produit les effets d'un sinapisme.

Teinture de Raifort composée.

Racine de Raifort.....	200
Semences de moutarde noire	100
Sel ammoniac.....	50
Alcool à 60°.....	400

Pulvériser les substances et les faire macérer pendant huit jours dans l'alcool.

Vin antiscorbutique.

Raifort.....	30
Cochléaria frais.....	15
Cresson.....	15
Ményanthe.....	15
Moutarde noire.....	15
Chlorhyd. d'ammoniaque..	7
Vin blanc.....	1000
Alcoolat de cochléaria....	16

Bière antiscorbutique et diurétique.

Graines de moutarde entières	125 gr.
Baies de genièvre concassées..	125 gr.
Bière.....	10000

Écraser les graines et les baies et faire macérer pendant huit jours.

CHAPITRE IV

FALSIFICATIONS.

La moutarde noire est l'objet de nombreuses falsifications. On substitue souvent à ses graines celles des plantes de la même espèce, telles que les graines du *sinapis arvensis*, du *brassica oleracea* (colza), du *brassica napus* (navet) ou du *camelina sativa*. Cette substitution est d'autant plus difficile à reconnaître que presque toutes les graines des crucifères se ressemblent beaucoup entr'elles. Il faut toujours un examen attentif pour déceler la présence de graines étrangères au milieu de celles de la moutarde. Les graines du *sinapis arvensis* sont plus grosses, sphériques, plus finement chagrinées et de couleur plus foncée. Celles du *brassica oleifera* sont aussi plus grosses et sphériques, mais elles ne sont pas chagrinées. Broyées entre les dents, elles ont la saveur bien caractéristique du navet. Celles du *camelina sativa* sont elliptiques, brun-rougeâtres et recouvertes de petites verrues visibles seulement à la loupe. Quant aux graines d'œillette *(papaver somniferum)* que l'on ajoute quelquefois à celle de moutarde, on les reconnaît très facilement. Elles sont, en effet, bien plus petites, de couleur blanchâtre, réniformes et rugueuses.

Timbal-Lagrave a conseillé un procédé qui met à l'abri de toute erreur dans la recherche d'une falsification de ce genre. Il fait germer les graines suspectes dans du terreau convenablement humide. Au bout de quelques jours, on voit poindre

des feuilles arrondies, échancrées au sommet et de couleur vert sombre pour les graines de moutarde. Celles de pavot sont lancéolées, urticées et de couleur jaunâtre. Quant aux feuilles de chou, de navet, de colza, qui ont la même forme que celles de la moutarde, elles sont beaucoup plus grandes et de couleur jaunâtre.

Les graines de moutarde ont une structure anatomique particulière. Au microscope, leur enveloppe paraît formée de trois membranes bien distinctes et superposées. La membrane la plus externe est transparente et formée de cellules hexagonales. Ces cellules sont réunies par leurs bords et n'ont entr'elles aucune communication. La membrane médiane consiste en une couche de très petites cellules anguleuses, dont l'intérieur contient la matière colorante de l'enveloppe. La membrane interne est formée également d'une seule couche de cellules anguleuses, mais beaucoup plus grandes que celles de la couche moyenne (Hassal). On peut facilement séparer les unes des autres les trois couches de l'enveloppe, en mettant à macérer les graines dans l'eau froide, puis en les plongeant dans une solution bouillante de potasse caustique au $^1/_{200}$.

Dans la moutarde blanche, les cellules de la membrane externe sont de deux sortes : les unes sont hexagonales, réunies par leurs bords et à centre perforé ; les autres occupent les ouvertures des premières et sont elles-mêmes traversées par un tube infundibuliforme qui paraît se terminer à la surface de la graine. Plongées dans l'eau, ces cellules se gonflent, déterminent la rupture de la première assise des cellules hexagonales et l'extrémité des tubes paraît dans quelques cas partir de l'extrémité des cellules (Hassal). Aucune autre graine, même parmi celles de la famille des crucifères, ne possède une semblable structure. Aussi, un examen microscopique permettra-t-il toujours de reconnaître

la présence de graines étrangères au milieu de celles de la moutarde. Toutefois, ce mode de recherche ne laisse pas que d'être assez délicat et exige pour fournir une certitude complète un certain nombre de coupes pratiquées sur des graines différentes. Nous préférons, comme plus pratique, quoique plus long, le procédé indiqué par Timbal-Lagrave.

Pulvérisée, la moutarde est sujette à des falsifications plus nombreuses encore que lorsqu'elle est entière. Les substances qu'on y rencontre le plus souvent sont: le tourteau épuisé des principes de l'essence, la fécule de pomme de terre, les farines des diverses légumineuses, la farine de lin, la sciure de bois, etc. On y trouve quelquefois aussi des matières colorantes, telles que la gomme gutte et le curcuma, et des matières minérales, telles que le carbonate et le sulfate de chaux.

Pour reconnaître l'addition du tourteau, on dose l'huile fixe sur un poids donné de poudre au moyen d'une lixiviation avec le sulfure de carbone. La poudre, à la suite de cette opération, doit perdre un quart de son poids.

Les farines des légumineuses seront reconnues, à l'aide du microscope, à la forme toute spéciale de leur hile qui est allongé et ramifié.

La teinture d'iode décélera la présence de la fécule de pomme de terre qu'elle colore en bleu. La moutarde pure contient si peu d'amidon que ce réactif n'y fait naître aucune coloration caractéristique apparente. On a remarqué de plus qu'elle a une grande affinité pour l'iode et que celui-ci la colore fortement en jaune, masquant ainsi la fécule qui pourrait y avoir été ajoutée frauduleusement en petite quantité. On évitera cette cause d'erreur en soumettant la poudre suspecte à l'examen microscopique.

C'est encore au microscope que l'on aura recours pour découvrir dans la moutarde les éléments de quelques sub-

stances pulvérisées, telles que la farine de lin, la sciure de bois, etc.

Quant à la gomme-gutte et au curcuma, on a indiqué le procédé suivant pour les mettre en évidence (1). On fait une teinture alcoolique avec la poudre suspecte, puis on évapore cette teinture dans une capsule contenant un morceau de papier filtre. On plonge le papier dans une solution d'acide borique, et on le sèche; s'il y a du curcuma ou de la gomme-gutte, le papier prend une coloration rougeâtre. Une goutte de solution de potasse caustique ajoutée au résidu de la capsule, y produit, si on est en présence du curcuma, une série de colorations, parmi lesquelles dominent le ver et le pourpre, et seulement une vive coloration rouge, si la matière colorante est la gomme-gutte. Avec la moutarde pure, aucun de ces phénomènes ne se produit.

Le curcuma peut encore être reconnu à la fluorescence qu'il communique aux liquides. En traitant, dans un appareil à déplacement, par l'huile de ricin, la poudre adultérée, l'huile résultant de l'opération, placée sur un fond noir, donne par transparence à la lumière une coloration verdâtre.

On sera certain de la présence dans la moutarde du carbonate de chaux si, sous l'influence des acides, il se produit une effervescence même légère.

Enfin, l'incinération et le poids des cendres obtenues permettront de juger approximativement de la pureté de la moutarde. Une augmentation notable de celles-ci indiquera que la poudre est mélangée de sulfate de chaux ou de tout autre composé de nature inorganique.

Les divers procédés que nous venons d'indiquer pour découvrir les falsifications de la moutarde n'indiquent pas en quelle quantité les matières étrangères lui ont été ajou-

(1) Allen, in *Chemic News*.

tées. Pour arriver à un pareil résultat, il faudrait séparer et peser chacune de celles-ci, opération d'ailleurs assez longue. Il est préférable de faire une analyse quantitative des principaux éléments naturellement contenus dans la moutarde. Les poids obtenus, comparés à ceux que l'on aurait si la moutarde était pure, donnent approximativement le poids des corps étrangers mêlés à la moutarde. On opère de la façon suivante: après avoir déterminé à la manière ordinaire l'hnmidité et les cendres, on place dans un digesteur de Payen la poudre desséchée à 105° et l'on traite par l'éther. L'huile fixe est entraînée; on en a le poids par l'évaporation de l'éther. La poudre privée de son huile est ensuite soumise, dans le même appareil, à une lixiviation par un mélange hydroalcoolique. Celui-ci coagule la myrosine et dissout le myronate de potasse qu'il entraîne. On évapore le produit obtenu; le poids du résidu donne le poids du myronate de potasse. (Leeds-Everard, 1881.)

Hassal a donné un autre procédé de dosage du myronate de potasse. On fait digérer, pendant vingt-quatre heures, 40 à 50 gr. de moutarde avec 250 c. c. d'eau dans un flacon bien bouché. La myrosine réagit sur le myronate de potasse en le décomposant avec formation d'essence de moutarde, de sulfate acide de potasse et de glucose. On adapte au flacon un appareil à tubulure et on chauffe le mélange. L'essence formée distille avec la vapeur d'eau et tombe dans un vase contenant de l'ammoniaque. On sait qu'en présence de ce corps l'essence de moutarde donne un composé inodore, spécial, dont la composition est parfaitement connue. Ce corps est la thiosinamine. Du poids de la thiosinamine formée, on déduit le poids du myronate de potasse contenu dans la moutarde sur laquelle on opère. La théorie indique que 100 parties d'essence de moutarde doivent donner 117,7 de thiosinamine. Pratiquement, en

chauffant 5 gr. d'essence de moutarde pure, 2 gr. 5 d'alcool, et 8 gr. 6 d'ammoniaque liquide, à une température voisine de 60°, dans un flacon bien clos, on n'obtient que 11,2 p. 100 de thiosinamine.

Le résidu resté sur l'appareil après le traitement par le mélange hydro-alcoolique, contient la myrosine, la cellulose et un peu de matière colorante. Pour en séparer la myrosine, on traite ce résidu, bien privé d'alcool, par une solution au 1/200 de soude caustique. On filtre; le liquide filtré contient la myrosine en solution. On le neutralise par l'acide chlorhydrique, puis on lui ajoute 50 c. c. d'une solution titrée de sulfate de cuivre (1). Après une nouvelle addition de solution sodique, il se forme un abondant précipité d'oxyde de cuivre et de myrosine. Ce précipité est recueilli sur un filtre, desséché et pesé; on le calcine et on repèse. La perte de poids donne le poids de la myrosine.

Pour avoir le poids de la cellulose, on pèse le résidu du traitement par la solution sodique, on le calcine, et on pèse de nouveau. La perte de poids donne le poids de la cellulose. Le poids du résidu de la calcination est le poids des cendres.

(1) Solution de Ritthausen.

FIN.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie,
Correspondant de l'Institut,
CHANCEL.

Vu :
Le Directeur de l'École,
J.-E. DIACON.

LISTE DES PRÉPARATIONS

Myronate de potasse.

Myrosine.

Acide myronique.

Ether sulfurique pur.

Iodoforme.

Phosphate ammoniaco-zincique.

Bioxyde de cuivre.

Ammoniaque pure.

Sulfate de zinc pur.